

ARTICLE PRINCIPAL

RECOUVRANT EN PARTIE LA

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

enregistrée au C.N.R.S. sous le n° A.O. 5810

PAR

RÉJANE STAHL-BRASSE

LICENCIÉE ÈS SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ARSÉNIATES
DE CALCIUM ET DE MAGNÉSIUM

SOUTENUE LE 16 JUIN 1971 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. M. DODÉ : PRÉSIDENT

A.P. ROLLET

P. SOUCHAY

H. GUÉRIN

} EXAMINATEURS

Proposition de Jury :

M.M. les Professeurs : DODE	Président
ROLLET	
SOUCHAY	Examineurs
GUERIN	

RESUME DE LA THESE DE DOCTEUR-ES-SCIENCES PHYSIQUES
présentée par Mme Réjane STAHL-BRASSE
Licenciée ès Sciences

Thèse préparée au Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles
sous la direction de Monsieur le Professeur Henri GUERIN

"CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ARSENIATES DE CALCIUM ET DE MAGNESIUM".

L'essentiel de ce travail a consisté à établir l'isotherme à 20°C du système quaternaire $\text{CaO-MgO-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. Cette étude s'est avérée très longue et délicate pour deux raisons :

La première réside dans la nécessité qui s'imposa à nous de devoir entreprendre des recherches complémentaires sur les arsénates de calcium et le système $\text{CaO-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ puis sur les arsénates de magnésium et le système $\text{MgO-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$.

La seconde raison est due à l'importance de la métastabilité des phases solides, et dans certains cas à la grande viscosité des ensembles, qui rendent difficile la réalisation des équilibres.

La première partie (A) de ce travail est donc consacrée aux arsénates de calcium et le chapitre A_I aux arsénates bicalciques en particulier.

La préparation d'orthoarsénates bicalciques par action directe de l'acide arsénique sur la chaux pure, exempte de magnésie, ne conduisant apparemment qu'à la formation du monohydrate $\text{CaH AsO}_4\text{.H}_2\text{O}$ (haidingérite) et celle du bihydrate $\text{CaH AsO}_4\text{.2H}_2\text{O}$ (pharmacolite) nécessitant la présence d'une faible teneur en magnésie, ce dernier sel n'appartient pas au système ternaire $\text{CaO-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ à 20°C, comme on



le croyait jusqu'ici, mais constitue une phase propre au système quaternaire.

Par ailleurs, la formation de l'orthoarséniate bicalcique trihydraté $\text{CaH AsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, phase intermédiaire qui apparaît souvent lors de l'action directe de l'acide arsénique sur la chaux, est favorisée par la présence de traces de magnésium qui semble aussi retarder sa transformation, lorsqu'il est isolé, en bihydrate. Cet arséniate cristallise dans le système quadratique :

$$a = 11,187 \text{ \AA} \quad c = 10,710 \text{ \AA} \quad Z = 8.$$

Au chapitre A_{II} est indiquée la préparation de l'orthoarséniate tricalcique pentahydraté $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ inconnu jusqu'ici. La liste de ses distances réticulaires est donnée. Sa déshydratation fournit, par chauffage au-dessus de 700°C de l'arséniate tricalcique anhydre.

Cet arséniate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, isomorphe de la forme β du phosphate tricalcique anhydre $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, cristallise dans le système hexagonal.

avec pour caractéristiques :

$$a = 10,78 \text{ \AA} \quad c = 37,95 \text{ \AA} \\ Z = 21 \quad \text{groupe d'espace : } R \bar{3} C$$

Nous avons mis en évidence l'existence de précipités apatitiques analogues à ceux auxquels on aboutit dans le cas des phosphates de calcium et constitués d'hydroxyapatite arsénée et d'arséniate tricalcique apatitique.

Le chapitre A_{III} traite de l'évolution thermique de l'orthoarséniate tricalcique décahydraté $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bien ou mal cristallisé et de l'arséniate tétracalcique pentahydraté $4\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Bien cristallisé, le premier arséniate se déshydrate en donnant finalement l'arséniate tricalcique anhydre $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ qui cristallise, dans ce cas, vers 630°C.

L'arséniate tétracalcique pentahydraté qu'on obtient presque anhydre à 210°C se transforme vers 345°C en cristaux ayant la structure de l'hydroxyapatite arsénée.

La seconde partie (B) est relative aux arsénates de magnésium.

Le chapitre B_I concerne l'orthoarséniate bimagnésien tétrahydraté $\text{MgH AsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. C'est un nouvel arséniate préparé soit par déshydratation, à l'air ambiant en particulier, de l'orthoarséniate bimagnésien heptahydraté, soit par cristallisation au sein de solutions sursaturées. Son étude radiocristallographique montre qu'il cristallise dans le système orthorhombique :

$$\begin{aligned} a &= 7,472 \text{ \AA}, & b &= 10,891 \text{ \AA}, & c &= 16,585 \text{ \AA} \\ Z &= 8, & \text{groupe d'espace} &= D_{2h}^{15} = P_{bca} \end{aligned}$$

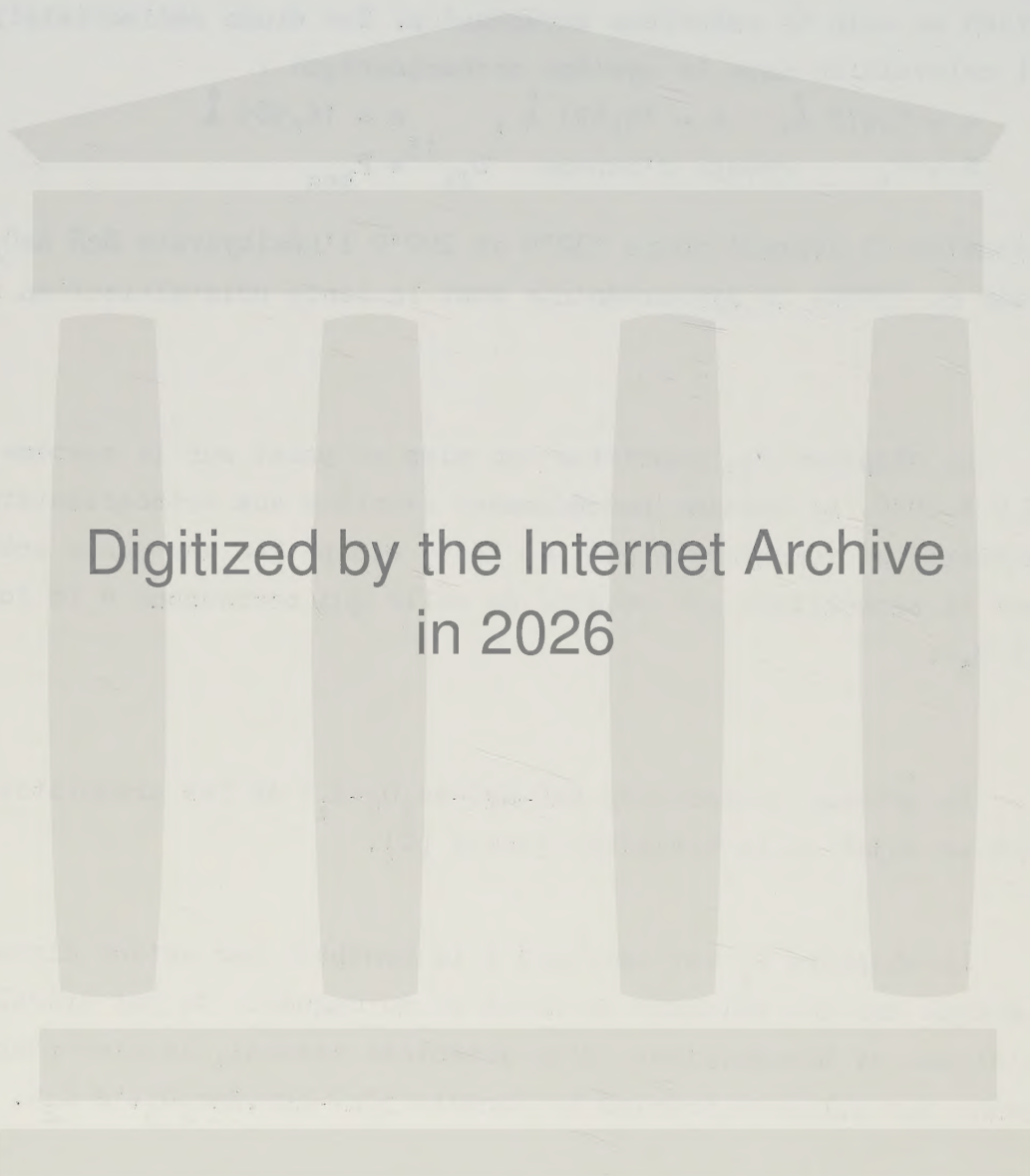
Par déshydratation il fournit entre 130°C et 200°C l'hémihydrate $\text{MgH AsO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, puis, à partir de 250°C, le pyroarséniate dont la lente cristallisation commence vers 400°C.

Le chapitre B_{II} constitue une mise au point sur le système $\text{MgO-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ à 20°C. Le domaine précédemment attribué aux orthoarsénates bimagnésiens heptahydraté et monohydraté est, en fait, occupé par une phase très mal cristallisée dont la composition est voisine de celle qui correspond à la formule $\text{MgH AsO}_4 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$.

Le système quaternaire $\text{CaO-MgO-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ et les arsénates calcomagnésiens font le sujet de la troisième partie (C).

Le chapitre C_I est consacré à la synthèse par action directe de l'acide arsénique sur des mélanges de chaux et de magnésic ou par hydrolyse d'arsénates bicalciques et bimagnésiens, d'un arséniate naturel, la picropharmacolite, dont nous avons par ailleurs précisé la formule $5\text{CaO-MgO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$.

Le chapitre C_{II} fait état de la synthèse, toujours selon les mêmes procédés, d'un autre arséniate naturel, la bélovite (encore appelée talmessite), pour lequel nous avons levé l'incertitude quant à la formule $\text{Ca}_2 \text{ Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dans ce même chapitre on établit l'existence de trois séries de solutions solides



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550410_0015

qui n'avaient encore jamais été signalées.

Les deux premières séries résultent d'une substitution d'atomes de magnésium à des atomes de calcium dans des arsénates de calcium. Ainsi la première série appelée "sainfeldites magnésiennes", ayant pour formule $(5-x)\text{CaO} \cdot x\text{MgO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dérive de l'arséniate $5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (sainfeldite), tandis que la seconde série, issue de l'arséniate tricalcique bihydraté $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, répond à la formule $\text{Ca}_{(3-y)}\text{Mg}_y(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Par contre la troisième $\text{Ca}_{(2+z)}\text{Mg}_{(1-z)}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est due au remplacement d'atomes de magnésium par des atomes de calcium dans la bélovite $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Deux composés provenant, l'un de la deuxième série, l'autre de la troisième série, peuvent avoir la même composition chimique mais ils diffèrent par leurs spectres de rayons X.

L'étude du système quaternaire qui s'appuie sur tout ce qui vient d'être exposé fait l'objet du dernier chapitre C_{III}.

Nous avons déjà signalé les difficultés rencontrées pour déterminer les domaines de véritable stabilité des phases solides.

L'étude du diagramme montre que les arsénates de magnésium, beaucoup plus solubles que les arsénates de calcium, ont des domaines d'existence très limités. Exceptés l'arséniate $\text{MgHAsO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ et l'orthoarséniate trimagnésien octohydraté $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ il ne précipite que des arsénates de calcium et des arsénates dérivés de ces derniers par substitution. Aux phases solides caractéristiques des deux systèmes ternaires s'ajoutent celles propres au système quaternaire, en particulier l'orthoarséniate bicalcique bihydraté.

Enfin un nouveau sel calcomagnésien dont nous donnons les distances réticulaires, a été isolé. Il répond à la formule $\text{MgCa}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système quaternaire CaO-MgO-As₂O₅-H₂O à 20°C.* Note (*) de M^{me} **RÉJANE STAHL-BRASSE** et M. **HENRI GUÉRIN**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les arséniates de calcium, moins solubles que ceux de magnésium, sont, à quelques exceptions près [exemple : Mg₃(AsO₄)₂.8H₂O] prépondérants dans le système quaternaire. On trouve ainsi Ca(H₂AsO₄)₂, CaHAsO₄.H₂O, Ca₃(AsO₄)₂.10H₂O, 4CaO.As₂O₅.5H₂O.

Les phases propres au système quaternaire sont :
 CaHAsO₄.2H₂O, 4CaO.MgO.2As₂O₅.12H₂O,
 (5-x)CaO.xMgO.2As₂O₅.5H₂O, Ca₂Mg(AsO₄)₂.2H₂O
 et les solutions solides dérivées de ce sel double et de Ca₃(AsO₄)₂.2H₂O.

Les diagrammes des deux systèmes CaO-As₂O₅-H₂O et MgO-As₂O₅-H₂O ayant déjà été établis [(¹), (²)], il apparaissait d'autant plus intéressant d'étudier le système quaternaire CaO-MgO-As₂O₅-H₂O, qu'il existe dans la nature divers arséniates doubles de calcium et de magnésium.

Nous représenterons le diagramme qui résume les résultats de notre étude, non pas dans l'espace, mais par une projection sur deux plans définis par les trois axes de coordonnées donnant les pourcentages pondéraux de As₂O₅, CaO, MgO (*fig. 1*).

La figure 2, relative aux arséniates en équilibre avec des solutions contenant de 2 à 0,2 % de As₂O₅ n'est que l'agrandissement de la figure 1 dans ce domaine.

Points triples du système :

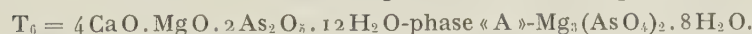
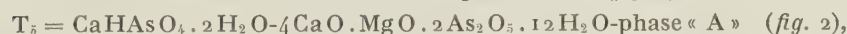


Ce point T₁ est confondu avec le point double du système ternaire :
 MgO.2As₂O₅.5H₂O-Mg(H₂AsO₄)₂.2H₂O.



Ce point T₂ est confondu avec le point double du système ternaire :
 Mg(H₂AsO₄)₂.2H₂O-phase « A ».

La phase « A » est phase amorphe dont la composition correspond à MgHAsO₄.2,5H₂O (²) :



Signalons qu'à la phase « A », au-dessous de 10 % de As₂O₅ en solution, se substitue généralement MgHAsO₄.7H₂O métastable non encore transformé en cette dernière.

(2)

Surfaces caractéristiques correspondant au domaine d'une phase :

Surface I : $\text{MgO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Surface II : $\text{Mg}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Surface III : phase « A ».

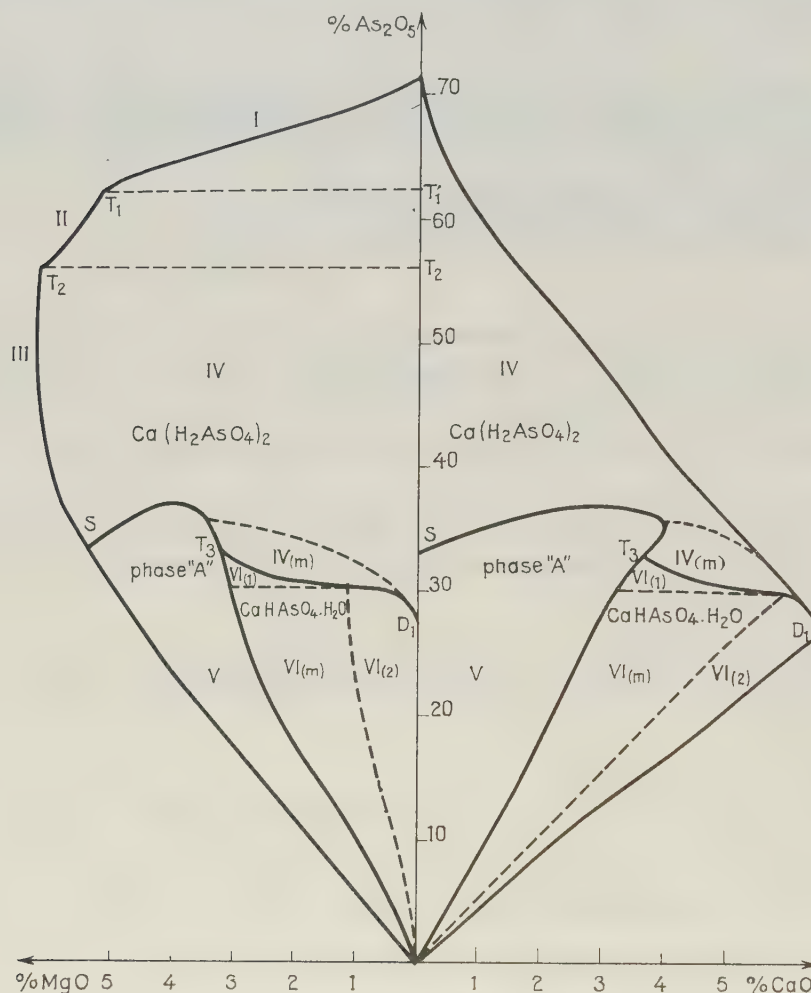


Fig. 1.

Ces trois surfaces (fig. 1) sont si étroites qu'elles coïncident pratiquement avec la courbe de solubilité des arsénates de magnésium dans le système $\text{MgO}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ entre 33 et 71 % de As_2O_5 en solution, ce qui explique que les points doubles correspondent aux points triples T_1 , T_2 .

Surface IV (fig. 1) : $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$.

Pour des teneurs en As_2O_5 inférieures à 45 % dans les solutions, s'il y a suffisamment de magnésie dans les ensembles initiaux, il peut aussi se former, en dehors de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ seule phase stable, la phase « A » qui est en faux équilibre.

Surface V (*fig. 1*) : phase « A ».

Surface VI (*fig. 1* et 2) : $\text{Ca HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En fait cette surface se divise en trois parties :

— Surface VI (m) : $\text{Ca HAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ accompagne $\text{Ca HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mais l'expérience tend à montrer que $\text{Ca HAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est métastable.

— Surfaces VI (1) et VI (2) : s'étendant de part et d'autre de 30 % de As_2O_5 dans les solutions, elles correspondent à $\text{Ca HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ seul.

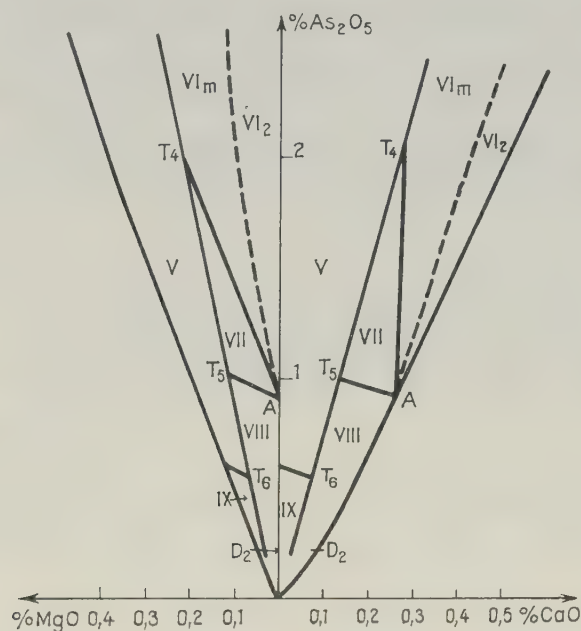


Fig. 2.

V phase « A » VI₍₃₎ $\text{Ca HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 VI_(m) $\text{Ca HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca HAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ métastable
 VII $\text{Ca HAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ IX $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 VIII $4\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Lorsque la teneur en As_2O_5 des solutions est inférieure à 0,9 % le monohydrate disparaît, en présence de traces de magnésium; seul se forme alors le bihydrate qui est métastable bien qu'il demeure indéfiniment.

Surface VII (*fig. 2*) : $\text{Ca HAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stable + $\text{Ca HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ métastable.

Surface VIII (*fig. 2*) : $4\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ stable.

Au lieu de ce sel double, apparaît souvent $\text{Ca HAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui est alors métastable; ces deux phases ne coexistent qu'en présence de solutions ayant une teneur nulle en Mg^{++} , ce qui explique que les points figuratifs soient sur la courbe AD_2 [A : 0,9 % As_2O_5 -0,25 % CaO -0 % MgO et D_2

point double caractérisé antérieurement ⁽³⁾ entre $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $5\text{CaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ pour le système ternaire $\text{CaO}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$].

Surface IX (*fig. 2*) : $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Au-dessous de 0,2 % de As_2O_5 dans les solutions, la métastabilité des phases solides est si fréquente et si forte qu'on ne peut attribuer aucun domaine propre à chacune d'elles. Comme nous l'avons déjà montré ⁽⁴⁾ les solutions solides $(5-x)\text{CaO} \cdot x\text{MgO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sont métastables par rapport aux solutions solides dérivées de $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Signalons par ailleurs l'existence, en tant que phases du système quaternaire de $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et $4\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Nous n'avons pas trouvé de sels doubles dans le domaine très basique.

En résumé, l'établissement du diagramme quaternaire est rendu très délicat à cause de l'importance des phénomènes de métastabilité.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

⁽¹⁾ H. GUÉRIN, *Ann. Chim.*, (11), 16, 1941, p. 101-152.

⁽²⁾ P. MATTRAT et H. GUÉRIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 601.

⁽³⁾ R. BRASSE et H. GUÉRIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2069.

⁽⁴⁾ R. BRASSE, P. MATTRAT et H. GUÉRIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2686.

(Laboratoire de Chimie
des Gaz et des Combustibles,
Faculté des Sciences,
91-Orsay, Essonne.)

Les chapitres autres que C_{III} ont fait l'objet des publications suivantes :

Chapitre A_I Les orthoarséniates bicalciques et le système
 $\text{CaO-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ à 20°C
par R. BRASSE et H. GUERIN.
Bull. Soc. chim, 1970, n° 6, p.2069-2072.

Le chapitre A_{II} intitulé : "L'orthoarséniate tricalcique pentahydraté, l'arséniate tricalcique anhydre et les arséniates de calcium apatitiques".
par R. STAHL-BRASSE, N.ARIGUIB-KBIR et H. GUERIN
est en cours d'impression au Bull.Soc.chim, 1971.

Chapitre B_I L'orthoarséniate bimagnésien tétrahydraté
par R. BRASSE et F. REMY
Bull. Soc. chim, 1970, n° 7, p. 2449.

Chapitre B_{II} Sur les arséniates de magnésium et le système
 $\text{MgO-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ à 20°C (lettre à la Rédaction)
par R. BRASSE, P. MATTRAT et H. GUERIN
Bull. Soc. chim, 1971, n° 3, p. 821-822.

Chapitre C_I Sur les arséniates de calcium et de magnésium naturels.
I. Synthèse de la picropharmacolite ou biarséniate tétracalcique et monomagnésien dodécahydraté : $4\text{CaO.MgO.2As}_2\text{O}_5.12\text{H}_2\text{O}$.
par H. GUERIN, P. MATTRAT, R. BRASSE et R. PIERROT
Bull. Soc. chim, 1967, n° 8, p. 2719-2723.

Chapitre C_{II} Sur les arséniates de calcium et de magnésium naturels.
II. Synthèse de la bélovite et des solutions solides résultant de la substitution du calcium par du magnésium dans la sainfeldite et l'orthoarséniate tricalcique bihydraté. par R.BRASSE, P. MATTRAT et H. GUERIN
Bull. Soc. chim, 1968, n° 7, p. 2686-2692.

